



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**ČISTĚNÍ OLOVĚNÝCH PŘEDMĚTŮ POMOCÍ PLAZMATU**

PLASMA CLEANING OF CORRODED PLUMB OBJECTS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Kateřina Bubnová

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

**BRNO 2019**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1351/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Kateřina Bubnová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Čistění olověných předmětů pomocí plazmatu

### Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je zjištění podmínek plazmochemické redukce vrstev korozních produktů vzniklých na olovu s ohledem na aplikaci v konzervátorské praxi. Detailní úkoly jsou následující:

1. Seznamte se detailněji s olovem a jeho korozními produkty
2. Přípravte modelové vzorky korodovaného olova
3. Na korozní produkty aplikujte nízkotlaké vodíkové a argon–vodíkové plazma
4. Charakterizujte složení povrchu vzorků před a po plazmochemickém opracování

### Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Kateřina Bubnová  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce řeší problematiku aplikace nízkotlakého vodíkového a argon-vodíkového plazmatu na vrstvy korozních produktů olova. Existuje mnoho historických objektů, které vyžadují pečlivé odstranění korozních vrstev. Proto je nutné optimalizovat proces ošetření tak, aby v budoucnu nedošlo ke zničení skutečných historických artefaktů. Tato práce je zaměřena na olovo, které dosud nebylo touto metodou prozkoumáno. Pro srovnání byly připraveny modelové vzorky s korozi. Tyto vzorky korodovaly v prostředí výparů koncentrované kyseliny octové a kyseliny mravenčí. Z důvodu nízkého bodu tání olova a zahřívání na atomární úrovni byly zvoleny tři maximální teploty pro plazmochemické ošetření. Během celého experimentu bylo aplikováno argon-vodíkové a vodíkové plazma na 12 zkorodovaných vzorků. Průběh procesu ošetření byl sledován optickou emisní spektrometrií, povrchové analýzy vzorků byly prováděny pomocí analýzy SEM, XRD a EDX. Výsledky těchto analýz ukázaly, že nejvhodnější teplota pro plazmochemické ošetření byla 130 °C. Existuje zde mnoho podnětů pro budoucí výzkum a optimalizaci pracovních podmínek, jako je například použití pulzního režimu a modifikované složení směsi plynů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Olovo, koroze, odstraňování koroze, nízkotlaké plazma, argon-vodíkové plazma, vodíkové plazma, konzervace

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the application of low-pressure hydrogen plasma to lead corrosion products. There are many historical objects and these objects require careful removal of corrosion layers. Therefore, it is necessary to optimize the treatment process in order not to destroy real historical artefacts in the future. This work is focused on lead, which has not been explored by this method yet. Model samples with corrosion were prepared for comparison and these samples corrode in vapors of concentrated acetic acid and formic acid. There were three working temperatures for plasma chemical treatment because of the low lead melting point and the atomic heating. Argon-hydrogen plasma and hydrogen plasma was applied to 12 corroded samples during the experiment. Process progress was monitored by optical emission spectrometry and surface analysis was performed by SEM, XRD and EDX analysis. The results of these analyzes showed that the most appropriate temperature for plasma chemical treatment was 130 ° C. Based on the obtained results many suggestions and ideas were obtained for the future research like using of pulse mode and gas composition.

## **KEY WORDS**

Lead, corrosion, corrosion removal, low-pressure plasma, hydrogen plasma, argon-hydrogen plasma, conservation

BUBNOVÁ, K. *Čištění olověných předmětů pomocí plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

### PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovávala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce.

.....

Podpis studenta

### PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce, panu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., za cenné rady, vstřícnost, ochotu, veškerou pomoc a trpělivost při zpracování bakalářské práce.

Dále bych chtěla poděkovat panu Ing. Jaromíru Tulkovi, CSc. za poskytnuté materiály ke zpracování teoretické části, Ing. Monice Trudičové a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za zpracování analýz.

## Obsah

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1	Olovo .....	8
2.1.1	Obecné vlastnosti a využití olova .....	8
2.1.2	Korozní charakteristika olova .....	8
2.1.3	Koroze olova v některých prostředích .....	9
2.1.4	Korozní produkty olova .....	10
2.1.5	Vybrané korozní sloučeniny olova .....	11
3	PLAZMA .....	12
3.1	Definice a základní vlastnosti .....	12
3.2	Generace plazmatu v plynu .....	12
3.3	Vybrané výboje v plynech .....	13
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	14
4.1	Příprava vzorků .....	14
4.2	Aparatura a plazmochemické ošetření .....	15
4.3	Postup při experimentu .....	18
5	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY .....	19
5.1	Optická emisní spektroskopie (OES) .....	19
5.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	20
5.3	Energeticky disperzní rentgenová analýza (EDX) .....	20
5.4	Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD) .....	21
6	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	22
7	ZÁVĚR .....	31
8	POUŽITÁ LITERATURA .....	33

# 1 ÚVOD

Plazmochemické ošetření již bylo aplikováno na mnoho kovů, jako je například měď a bronz za účelem šetrného odstranění korozních produktů těchto kovů [1][2]. Bakalářská práce na téma „Čištění olověných předmětů pomocí plazmatu“ se jako první zaměřuje na experimentální práci s olovem a aplikaci plazmatu na jeho korozní vrstvy. Motivací pro zpracování této práce je existence mnoha předmětů, které vyžadují nedestruktivní a šetrnou metodu pro odstranění korozních produktů a zachování jejich historické hodnoty. V další řadě je zde důležitým předmětem nutnost určení a optimalizace podmínek plazmochemického ošetření za účelem následné aplikace na výše zmíněné originální artefakty kulturního dědictví.

Zmíněné objekty mají značnou historickou hodnotu a vyžadují šetrné zacházení při odstraňování nežádoucích korozních vrstev. Na základě principu metody plazmochemického ošetření se korozní vrstvy na povrchu olova stávají křehkými a díky tomu můžeme tyto vrstvy bez užití větší mechanické síly odstranit například jemným kartáčkem či měkkou houbičkou, aniž bychom poškodili reliéf ošetřovaného předmětu a znehodnotili ho. Pro svoji šetrnost je tato metoda vhodná k využití v oblasti konzervace či restaurování olověných archeologických nálezů, protože nevyužívá klasické postupy mechanického očišťování, sušení a dalších procesů, které jsou běžnou praxí například ve zmíněné konzervátorské praxi [1] [2].

Bakalářská práce je rozdělena do 8 hlavních částí, které na sebe logicky navazují. První část Úvod je zaměřena na přiblížení důvodů, proč tato práce vznikla. V Teoretické části se zabýváme vlastnostmi a charakterizací olova a jeho korozními produkty. Kapitola Plazma se pojednává o definici a vlastnostech plazmatu. Následující kapitola Experimentální část řeší přípravu vzorků a vlastní průběh a popis celého experimentu. V části Výsledky a diskuse jsou shrnuta naměřená data a komentáře k získaným výsledkům. Závěrem je shrnuto to, co se povedlo či nepovedlo v předchozí kapitole a podněty pro budoucí experimentální výzkum.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Olovo

#### 2.1.1 Obecné vlastnosti a využití olova

Olovo je těžký kovový chemický prvek modrobílé barvy, na čerstvém řezu lesklý, měkký a kujný. V kyselině sírové se pokrývá ochrannou vrstvou nerozpustného síranu olovnatého a dál se nerozpouští. Na vzduchu se tento kov pokrývá vrstvičkou oxidu olovnatého a díky tomu se pasivuje. S dalšími kovy snadno tvoří slitiny, všechny rozpustné sloučeniny olova jsou toxické [3]. Jeho teplota tání 327,4 °C je poměrně nízká [4]. Ve sloučeninách se olovo nejčastěji vyskytuje v oxidačním stupni II, který je nejstálější a v oxidačním stupni IV [5]. Dobře se rozpouští v kyselině dusičné, chlorovodíkové a některých organických kyselinách, jako je například kyselina octová, ve vodě je nerozpustné [6].

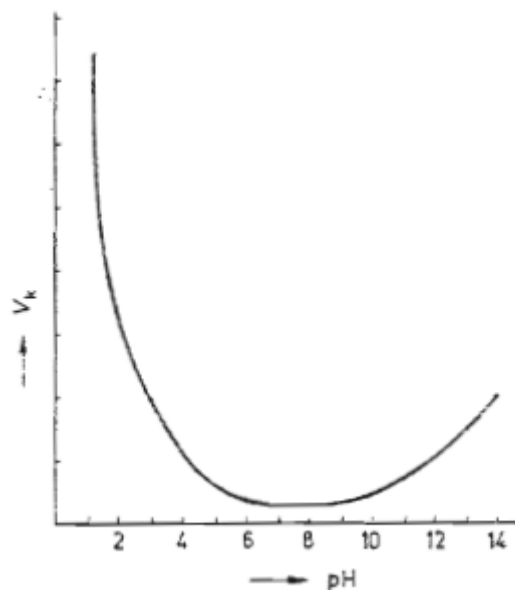
Olovo se těžilo po více než 6000 let a jeho sloučeniny se využívaly napříč celou historií. Vzhledem ke svým vynikajícím krycím vlastnostem bylo využíváno jako základ barev a keramických glazur až do poloviny minulého století. Z olova se také zhotovovaly například vodovodní trubky, kulky, mince nebo rakve. Pro svou toxicitu však byla tato využití zakázána. Dnes můžeme tento kov najít v autobateriích, pigmentech, střelivu. Dále se využívá pro výrobu křišťálového oloveného skla [5].

Vysoká citlivost olova na přítomnost organických sloučenin má za příčinu vznik koroze například na historických olovených předmětech v depozitářích muzeí a archivech. Přítomnost organických sloučenin v atmosféře těchto prostorů je způsobena přirozenou degradací materiálů organického původu, kterými jsou například dřevo, papír nebo kůže. Tyto materiály mohou být uloženy společně s těmito předměty, případně jsou použity jako obalové materiály artefaktů [7].

#### 2.1.2 Korozní charakteristika olova

Olovo je z termodynamického hlediska inertní v rozmezí přibližně pH 5 až 10, (*Obrázek 1*). Pro jeho korozní chování mimo tuto oblast (a částečně i v ní), je důležitý fakt, že řada sloučenin olova je ve vodě nerozpustná. Primární vrstva vznikajících korozních produktů ho teprve převádí do pasivního stavu a je tak vlastní příčinou stálosti tohoto materiálu. V nejjednodušším případě vznikají nižší oxidy olova, jako je PbO nebo Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, avšak tyto sloučeniny nemusí vždy tvořit dostatečnou ochrannou vrstvu. Korozní produkty s větším významem jsou ty, na jejichž vzniku se podílí nějaký ion z korozní atmosféry. Tvorba korozních produktů (především PbSO<sub>4</sub>) stálých v daných podmínkách je častější v anorganických kyselinách. Na rozdíl od kyselého prostředí se v silně alkalickém prostředí vytváří rozpustné olovnatany a olovo je v takových bazických prostředích snadno korozně narušováno [6].





**Obrázek 1:** Závislost rychlosti koroze olova na pH prostředí bez vzniku ochranných vrstev [6]

Korozní odolnost olova lze očekávat mimo oblast jeho imunity pouze v takových podmínkách a prostředích, kdy na jeho povrchu vzniká ochranná vrstva korozních produktů a zároveň tato vrstva není narušována provozními vlivy [6].

Koroze olova v elektrolytech má obvykle převážně rovnoměrný charakter, vyskytuje se však i napadení nerovnoměrné, které je soustředěno jen na omezené plochy, přecházející někdy v důlkovou korozi. Příčinou je nerovnoměrné rozložení složek v korozním prostředí. Bodová koroze se u olova téměř nevyskytuje [6].

### 2.1.3 Koroze olova ve vybraných prostředích

Olovo je prakticky stálé v průmyslových atmosférách, které jsou znečištěny oxidy síry, a díky tomu na jeho povrchu vznikají ochranné povlaky. V těchto atmosférách však přesto mohou nastat případy silného napadení, a to příčinou znečištění atmosféry organickými látkami, které na olovo mohou působit silně agresivně a způsobují jeho znehodnocení. Obvykle se jedná o výpary ze dřeva či plastů v uzavřených prostorách, případně v přímém kontaktu olova s těmito materiály. Silná koroze olova může nastat i v případě, že se dostane do styku s alkalickými výluhy ze stavebních materiálů a pojiv [6].

Uhličitany a křemičitany přítomné v přírodních vodách vytváří na olovu ochranné korozní vrstvy, díky kterým se jeho korozní rychlost pohybuje okolo několika málo mikrometrů za jeden rok. Na korozi olova má mimo jiné také vliv tvrdost vody. Čím je voda měkčí, tím agresivnější jsou její účinky. V případě, že se na povrchu nevytvoří ochranná vrstva, rychlost koroze je podporována přítomností kyslíku a oxidu uhličitého. V kyselých kondenzátech pak může korozní rychlost dosahovat hodnot až 50  $\mu\text{m}$  za jeden rok. Korozi olova zvyšuje rovněž přítomnost dusičnanů nebo organických kyselin ve vodě [6].

Jednou z hlavních oblastí využití korozní odolnosti olova je v prostředí kyseliny sírové. Jeho koroze, respektive ochranný účinek vznikající vrstvy  $\text{PbSO}_4$ , jsou závislé na koncentraci

kyseliny a na teplotě. S jejich vzrůstem se korozní úbytek olova zvyšuje. Přítomnost dalších kyselin napadajících olovo, jako je kyselina octová, dusičná a částečně i chlorovodíková jeho korozi dále zvyšují. S organickými kyselinami obvykle olovo netvoří nerozpustné soli, a proto je v nich silně napadáno [6].

#### 2.1.4 Korozní produkty olova

Stálost olova na vzduchu je dána vznikem pasivní vrstvy nerozpustných korozních produktů na jeho povrchu. Prvním z korozních produktů, který se objeví při vystavení v atmosféře již v průběhu několika minut je oxid olovnatý  $\text{PbO}$ , který vykazuje poměrně dobré ochranné vlastnosti, avšak je rozpustný v kyselých prostředích. Koroze olova v atmosféře pokračuje díky přítomnosti  $\text{CO}_2$ . Na povrchu probíhá reakce  $\text{PbO}$  s oxidem uhličitým rozpuštěným v povrchovém elektrolytu a vznikají termodynamicky stabilnější korozní produkty na bázi uhličitánů. Podle pH povrchového elektrolytu může vznikat cerusit  $\text{PbCO}_3$ , hydrocerusit  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  a plumbonakryt  $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$ . Tyto zmíněné korozní produkty vytváří tenkou, souvislou a dobře přilnavou vrstvu nežádoucí bílo-šedé, někdy bílo-zelené barvy. V průmyslových atmosférách znečištěných oxidy síry a sulfanem je olovo také poměrně stálé. Korozní vrstvy olova na bázi uhličitánů mohou reagovat se sloučeninami síry. Díky tomu vzniká řada dalších stabilních korozních produktů jako anglesit  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$  při reakci s oxidy síry nebo galenit  $\text{PbS}$  při reakci se sulfanem. Tyto ochranné vrstvy však vznikají v delším časovém intervalu než vrstvy na bázi uhličitánů [7].

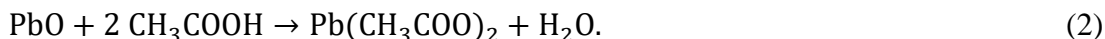
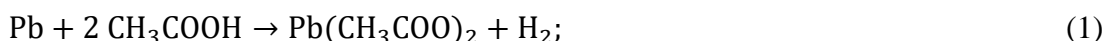
Značně nepříznivé účinky má na olovo znečištění atmosféry těkavými organickými látkami (Volatile Organic Compounds = VOC) a dále též přímý kontakt olova s materiály organického původu.

Olověné součásti historických staveb vystavené vlivům atmosféry i po několik století jsou ve většině případů dochovány ve velmi dobrém stavu, a to díky souvislému pokrytí pasivní vrstvou na základě oxidů a uhličitánů olova. Naproti tomu exponáty uložené v archivech a depozitářích jsou již vlivem VOC značně degradované. Ostatní předměty uložené v depozitáři bývají nežádoucím zdrojem organických látek, protože jejich výrobní materiál je organického původu — dřevo, barviva, lepidla, plasty. Dalším zdrojem těchto látek jsou například obalové materiály, ke kterým řadíme polymerní folie, papírové krabice a desky. VOC nejčastěji uvolňované degradací papíru jsou acetaldehyd, formaldehyd, kyselina octová, kyselina mravenčí, vanilin a další heterocyklické sloučeniny [7].

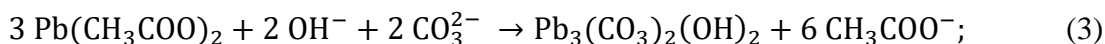
Působením organických kyselin octové a mravenčí na povrchu olova dochází k jeho aktivní korozi a tvorbě olovnatých solí těchto kyselin — octan olovnatý nebo mravenčan olovnatý. Tyto soli však nemají ochranný charakter. Dříve přítomné pasivní vrstvy ztrácí účinkem organických kyselin ochranné vlastnosti a přeměňují se na olovnaté soli těchto kyselin. Olovnaté soli organických kyselin nejsou stálé, a proto se valná část z nich časem přetvoří na výslednou korozní vrstvu z různých forem uhličitanu olovnatého a oxidu olovnatého a během tohoto děje dochází ke zpětnému uvolňování kyseliny octové. Tyto nové korozní produkty jsou rozpustné, poměrně objemné a taktéž nemají pro olověný povrch ochranný charakter. Obvykle mají vzhled bílé krusty. Vznikající kyselina octová při výše zmíněných přeměnách korozních produktů může znovu reagovat s olovem nebo se staršími korozními

produkty a tím katalyzuje proces aktivní koroze [7]. Mechanismus koroze olova v prostředí kyseliny octové:

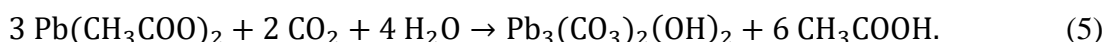
- vznik octanu olovnatého: [8]



- reakce octanu olovnatého se staršími korozními produkty: [8]



- reakce octanu olovnatého se vzdušným  $\text{CO}_2$ : [9]



Zde můžeme vidět, že v reakci (5) ve finálním kroku opět vzniká kyselina octová, která je schopna se opětovně zapojovat do procesu koroze, jak již bylo zmíněno. Může se však taktéž přeměnit na oxid uhličitý a v takovém případě další koroze nenastává [9].

Dále je v literatuře zmíněn například formaldehyd, který se oxiduje na kyselinu mravenčí a ta je v důsledku této přeměny příčinou koroze [8]. Jak kyselina mravenčí, tak kyselina octová jsou uvolňovány ze dřeva a materiálů na bázi dřeva [9].

Korozní produkty vzniklé vystavením olova kyselému prostředí jsou lithargit  $\alpha\text{-PbO}$  (červená barva), massicot  $\beta\text{-PbO}$  (žlutá barva), plumbonakrit  $\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_6$  (bílá barva) a hydratovaný oxid-octan olovnatý  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . V reakci (2) a (4) můžeme vidět vznik hydratovaného oxid-acetátu olovnatého reakcí oxidu olovnatého s octanovými ionty. Oxid-octan olovnatý je hlavním prekurzorem další koroze a vzniku korozních produktů [10]. Korozivní povaha kyseliny octové vůči olovu je přisuzovaná jejímu nízkému pH a snadné rozpustnosti ve vodě [11]. Proto má kyselina octová ve srovnání s ostatními organickými kyselinami na olovo nejvýraznější korozní účinky [9].

### 2.1.5 Vybrané korozní sloučeniny olova

- Oxid olovnatý  $\text{PbO}$

Oxid olovnatý je amfoterní látka, vyskytuje se ve dvou barevných modifikacích — červený massicot tetragonální struktury a žlutý litharge se strukturou orthorombickou [12]. Používá se při výrobě kondenzátorů, elektrografických desek a feromagnetických materiálů [13].

- Sulfid olovnatý  $\text{PbS}$

Má podobu stříbrných kovových krystalů nebo černého prášku [14]. Je nerozpustný ve vodě, ale naopak rozpustný v kyselinách [15]. Sulfid olovnatý se využívá jako zdroj olova, polovodič nebo citlivý detektor infračerveného záření [14].

- Síran olovnatý  $\text{PbSO}_4$

Síran olovnatý je bílý krystalický prášek, rozpustný v koncentrované kyselině jodovodíkové, roztocích hydroxidu sodného a kyselině dusičné [16]. Používá

se v akumulátorech, pigmentech a ve sloučeninách vyžadujících vysokou tepelnou stabilitu [17].

- Octan olovnatý  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Octan olovnatý je bílá krystalická látka s mírným octovým zápachem, vyskytuje se jako trihydrát [18]. Je dobře rozpustný ve vodě, ale málo ionizovaný, jeho přidavkem do vody je možné málo rozpustné olovnaté soli převést do roztoku jako acetátové komplexy [19]. Využití má v lacích, insekticidech, jako analytické činidlo nebo v pigmentech [20].

- Mravenčan olovnatý  $\text{Pb}(\text{COOH})_2$

Mravenčan olovnatý je pevná látka, má podobu jehliček a je rozpustný ve vodě. Je to vysoce toxická látka, při dlouhodobé nebo opakované expozici může poškozovat některé orgány, způsobit neplodnost či poškodit plod. Je vysoce toxický pro vodní organismy [21] [22].

### 3 PLAZMA

#### 3.1 Definice a základní vlastnosti

Pojem plazma pro ionizovaný plyn poprvé použil Irving Langmuir, protože mu tento stav látky chováním připomínal krevní plazmu. Plazma je ve fyzice definováno jako kvazineutrální plyn, tzn. v makroskopickém objemu je stejné množství kladných i záporných nábojů. Často je plazma definováno také jako čtvrté skupenství hmoty. V případě, že bude plynu dodána další tepelná energie, dojde k jeho částečné a následně k jeho úplné ionizaci. Daná látka se stane plazmatem, obsahuje volné nosiče náboje a díky tomu je schopna reagovat na magnetické a elektrické pole a sama tato pole vytvářet. Díky tomu je plazma na rozdíl od plynu vodivé. Částice plazmatu vykazují kolektivní chování, jejich pohyby v důsledku toho nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech, tím pádem ovlivňují nejbližší, ale i vzdálenější částice. Navenek se plazma chová elektricky neutrálně [23—25].

Předpokládá se, že většina látky ve vesmíru je z 99% tvořena právě částicemi v plazmatickém stavu [23] [24]. Z plazmatu jsou tvořeny například hvězdy, mlhoviny, naše Slunce i jeho koróna. Na Zemi se s plazmatem setkáváme v kanálech blesků, v ionosféře a polární záři. Využití v technologii má v řezání, obrábění a nanášení rozličných vrstev [24]. Plazma lze mimo jiné kategorizovat jak vysokoteplotní nebo nízkoteplotní. Plazma považujeme z praktického hlediska za vysokoteplotní, pokud střední energie nabitých částic je větší než 10 eV a k tomu přísluší teplota větší než 1 MK. S vysokoteplotním plazmatem se můžeme setkat v experimentech s řízenou termonukleární syntézou. U nízkoteplotního plazmatu se obvykle setkáváme s teplotou elektronů  $10^4$  —  $5 \cdot 10^4$  K a to například ve výbojích, plazmových technologiích a výbojkách [25].

#### 3.2 Generace plazmatu v plynu

Plazma se v přírodě samostatně vyskytuje pouze ve formě blesků či polární záře, proto je nutné si ho pro laboratorní výzkum i technologie vytvořit na požadovaný čas. Rozlišujeme

dva způsoby tvorby plazmatu. První spočívá v ohřátí plynu až na několik tisíc kelvinů, kdy nastává termická ionizace. Takovéto plazma je v termodynamické rovnováze a lze jej popsat metodami statické fyziky. Druhý způsob generace plazmatu je v praxi častější. Jedná se o využití elektrických výbojů. Takto vznikající plazma není v rovnovážném stavu a jeho vlastnosti nelze popsat pouze jednou teplotou [25].

### **3.3 Vybrané výboje v plynech**

V systémech se dvěma elektrodami, mezi nimiž je plyn, mohou nastat tři typy výboje — korónový, doutnavý a obloukový. Korónový výboj může existovat pouze v nehomogenním elektrickém poli při tlacích vyšších než 1 kPa, korónující elektroda má obvykle tvar jehly nebo tenkého hrotu. Doutnavý výboj hoří při tlacích 1 — 10 000 Pa a proudech 0,1 — 100 mA. Při atmosférickém tlaku je možné ho udržet pouze při malých proudech, aby se elektrody příliš nezahřívaly, protože by mohl přejít do výboje obloukového. Obloukový výboj hoří v podmínkách od vakua až po tlaky. Které se pohybují v řádech MPa a při proudech větších než 1 A. Přesné hodnoty závisí na druhu a tlaku užitého plynu a materiálu ze kterého jsou elektrody vyrobeny [25].

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Je nutné provést rozsáhlý výzkum a optimalizaci procesu plazmochemického ošetřování nejprve na uměle připravených vzorcích, než bude možné aplikovat toto ošetření na originální historické zkorodované artefakty, aby nedošlo k jejich destrukci a následnému znehodnocení.

### 4.1 Příprava vzorků

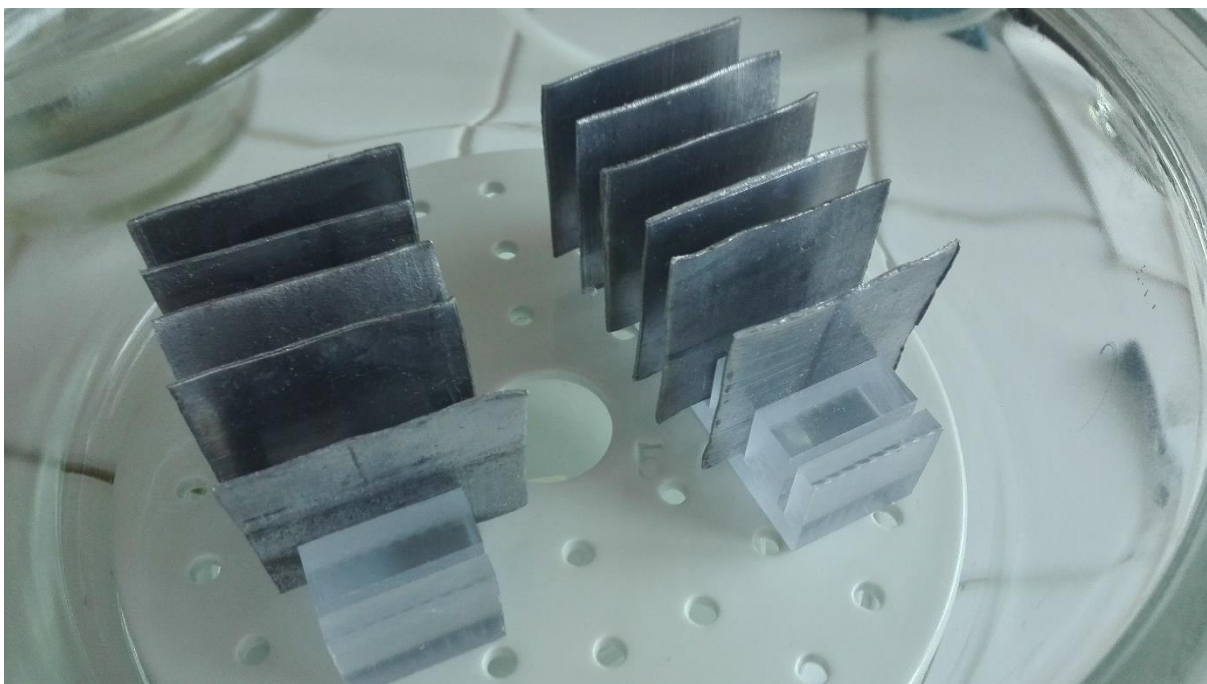
Předmětem přípravy vzorků bylo vytvoření modelové experimentální koroze na povrchu těchto vzorků pomocí korozního prostředí organických kyselin mravenčí a octové.

Z plátů olova byl vystřížen potřebný počet vzorků, každý o rozměrech 5×5 cm a o tloušťce 1 mm. Vzorky byly odmaštěny 10% roztokem Star 70P. Jako korozní aparatury byly zvoleny dva exikátory. Na dno exikátorů byly vloženy Petriho misky s koncentrovanou kyselinou, vzorky byly umístěny na perforovanou keramickou desku. Do prvního exikátoru byly uloženy vzorky s 85% kyselinou mravenčí čistoty p.a., do druhého exikátoru vzorky s 35% kyselinou octovou o čistotě p.a. Oba uzavřené exikátory byly umístěny do digestoře za běžných laboratorních podmínek. Vzorky korochovaly v parách kyselin po dobu dvou měsíců.



**Obrázek 2:** Koroze olova z kyseliny octové (vlevo) a z kyseliny mravenčí (vpravo)

V momentě, kdy bylo dosaženo dostačující míry koroze, byly vzorky vyndány z exikátorů, zataveny s absorbéry vlhkosti a kyslíku do speciální bariérové folie (od firmy Long life for art pro konzervování [1]), aby se zamezilo dalšímu průběhu korozních dějů a zůstaly stabilizovány až do doby aplikace plazmochemického ošetření. Na *Obrázku 3* je vyfotografován exikátor se vzorky připravenými pro korozi.



**Obrázek 3:** Příprava vzorků ke korozi v exikátoru

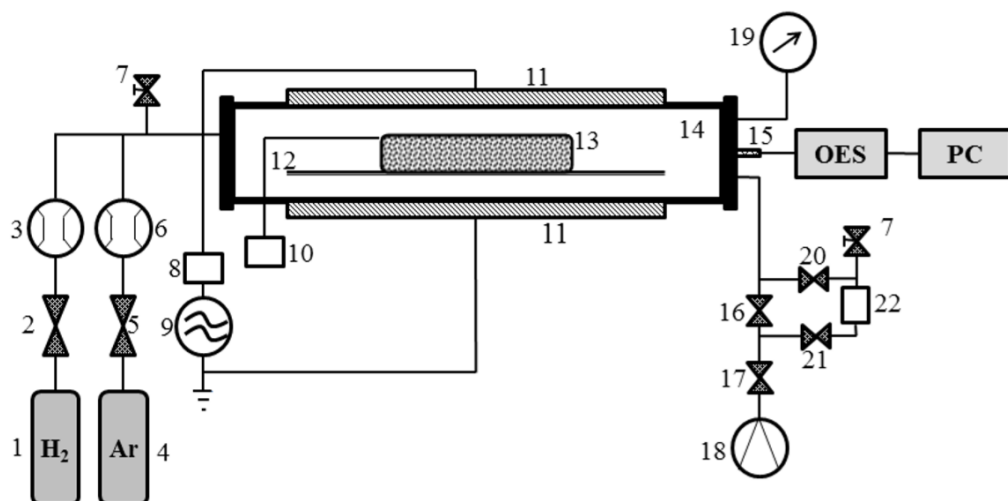
#### 4.2 Aparatura a plazmochemické ošetření

Plazmochemické ošetření je založeno na redukčních reakcích korozních produktů v atmosféře vodíku a dalších pomocných plynů. V našem případě byl pomocným plynem pro polovinu experimentu argon. Molekuly těchto plynů jsou disociovány, ionizovány a excitovány plazmatem, které je buzeno v kapacitním uspořádání radiofrekvenčním zdrojem. Díky aplikaci plazmochemického ošetření dochází k částečné redukci korozních produktů a ke křehnutí korozních vrstev a následně k jejich snadnému odstranění bez použití větší mechanické síly, čímž se předchází mechanickému poškození ošetřovaných předmětů [2].

Ve výboji vzniká reaktivní atomární vodík, který se dostane do kontaktu s korozními produkty na povrchu ošetřovaného vzorku a ochotně reaguje s kyslíkem, jež je v nich obsažen. Díky této reakci dochází ke vzniku nestabilních OH radikálů, které vyzařují svoji energii v oblasti 305 — 315 nm a kterou detekujeme pomocí OES.

Experimentální uspořádání aparatury na Fakultě chemické VUT a jejích jednotlivých komponent je schematicky znázorněno na *Obrázku 4*. Na *Obrázku 5* je fotografie celé aparatury pro plazmochemické ošetření, na *Obrázku 6* můžeme vidět výboj v čistém vodíku.





**Obrázek 4:** Experimentální uspořádání: 1 – tlaková láhev s vodíkem; 2 – uzavírací ventil (ON/OFF); 3 – regulátor hmotnostního průtoku; 4 – tlaková láhev s argonem; 5 – uzavírací ventil (ON/OFF); 6 – regulátor hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – automatický přizpůsobovací člen; 9 – RF generátor; 10 – systém pro měření teploty; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – ošetřovaný předmět; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – křemenný optický kabel; OES – optický emisní spektrometr; 16, 17 – kulové ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19 – tlaková měrka; 20, 21 – kulové ventily; 22 – vymrazovačka s hliníkovými šponami [2]



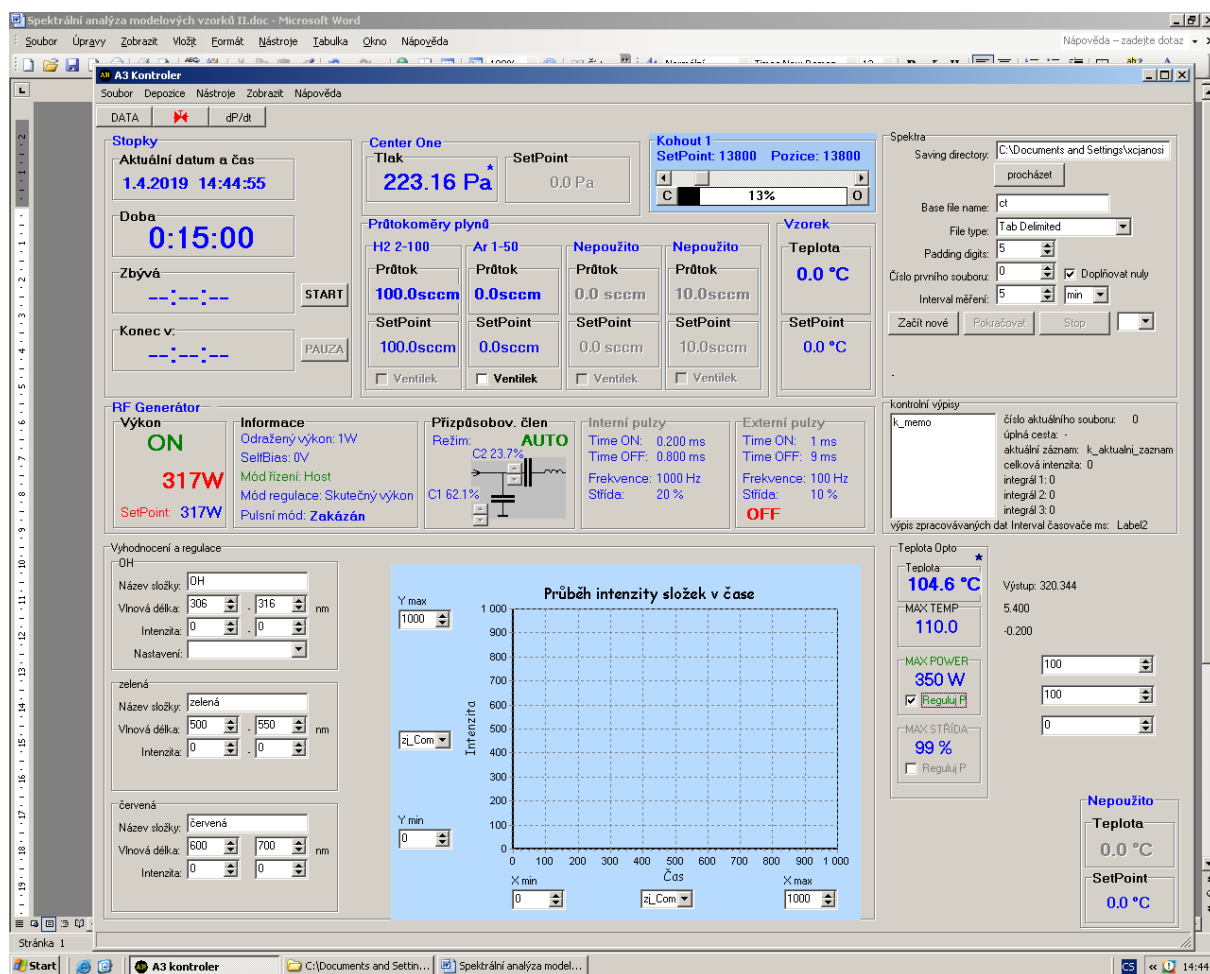
**Obrázek 5:** Systém pro plazmochemickou redukci





**Obrázek 6:** Výboj v čistém vodíku

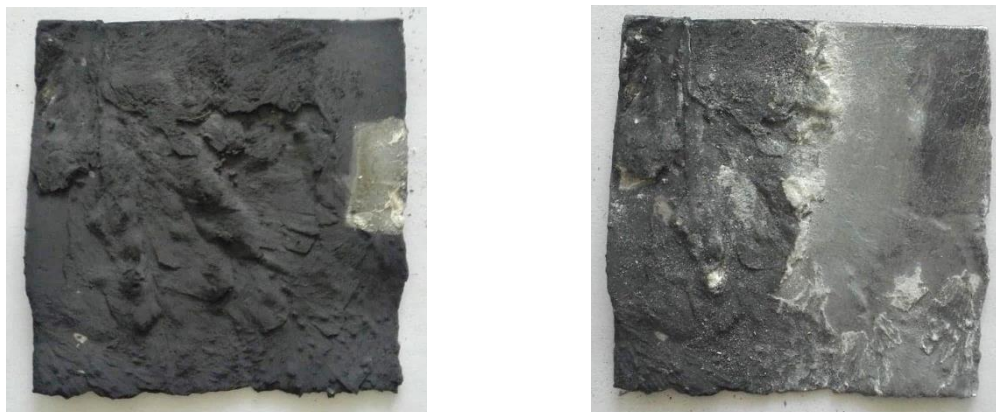
Samotné měření bylo řízeno programem A3 Kontroler, kde bylo nastavováno uživatelské rozhraní jako průtok pracovních plynů, tlak, regulace teploty a výkon. Emisní spektra byla zaznamenávána optickým emisním spektrometrem Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 čar/mm a vyhodnocována pomocí programu Ocean Optics SpectraSuite. Zde byl nastavován integrační čas 5 s a 6× opakování.



**Obrázek 7:** Uživatelské rozhraní programu A3 Kontroler

### 4.3 Postup při experimentu

Na zkorodovaný vzorek byla připevněna sonda teploměru s optickým přenosem dat OPTOCON FOTOTEMP-H, pomocí něhož byla v průběhu experimentu měřena teplota vzorku. Vzorek byl vložen do reaktoru a zavzdušňovací ventil byl uzavřen. Dále byl otevřen kohout od vývěvy, aparatura se nechala vyčerpat a tlak klesnul přibližně na 80 Pa. Byla otevřena vodíková bomba. V programu A3 Kontroler byl nastaven průtok vodíku na 100 sccm (v případě kombinace s argonem v poměru 50 sccm : 50 sccm vodík argon). Dalším nastavovaným parametrem byla teplota. S ohledem na teplotu tání olova a zahřívání olova na atomární úrovni v průběhu experimentu byly zvoleny tři hranice maximální teploty, a to 110, 120 a 130 °C. Během experimentu byly zaznamenávány pro nás důležité hodnoty veličin jako teplota vzorku, čas, výkon, odražený výkon a emisní spektra. Podle průběhu experimentu byl výkon regulován automaticky programem nebo přizpůsobován manuálně. Experiment byl spuštěn do té doby, dokud intenzita vyzařování OH radikálů neklesla na minimum. Následně bylo zastaveno zaznamenávání dat a data byla uložena. Byl vypnut generátor, průtok plynů byl snížen na 0 sccm a vývěva byla zavřena kohoutem a vypnuta. Byl otevřen zavzdušňovací ventil a teplota vzorku se nechala klesnout na pokojovou teplotu. Hned po opracování byl vzorek nafocen a jedna jeho polovina byla jemně očištěna měkkou molitanovou houbičkou na nádobí. Konečným krokem bylo uložení vzorku pomocí zatavení do hliníkové folie spolu s absorbéry a odeslání vzorku na vybrané analýzy.



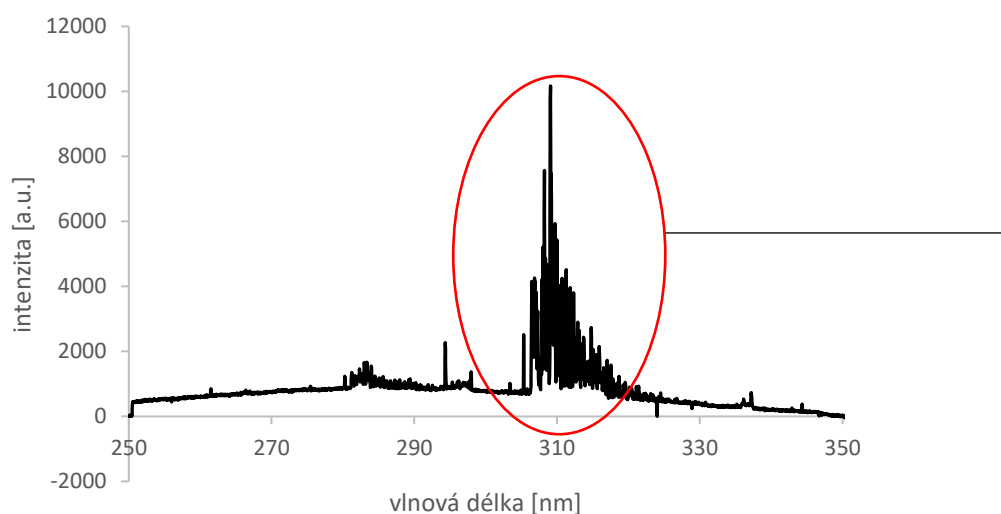
**Obrázek 8:** Vzorek zkorodovaný v kyselině octové po aplikaci plazmatu (vlevo), stejný vzorek po aplikaci plazmatu napůl očištěný (vpravo)

## 5 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

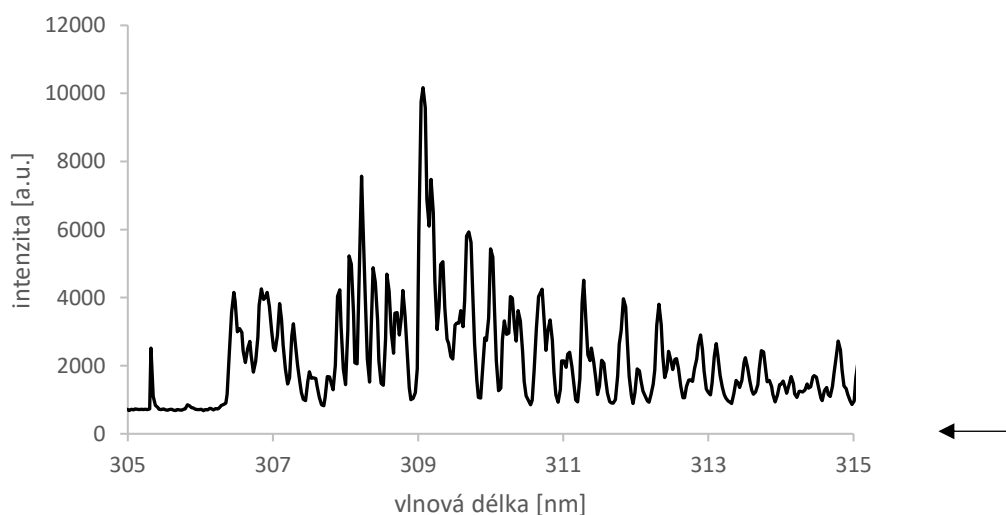
Pro analýzu průběhu procesu ošetření a analýzy povrchu vzorků byly vybrány analytické metody, kterými se budou zabývat následující kapitoly.

### 5.1 Optická emisní spektroskopie (OES)

Optická emisní spektroskopie byla vybrána za účelem kontroly průběhu procesu plazmochemického ošetření. Funguje na principu sledování elektromagnetického záření, jež je emitováno volnými atomy a typicky dvouatomovými molekulami (OH radikály) látek v plynném stavu [26]. Na *Obrázku 9* je příklad naměřeného spektra pomocí metody OES v rozmezí vlnové délky 250—350 nm.



**Obrázek 9:** Příklad změřeného spektra OH radikálu

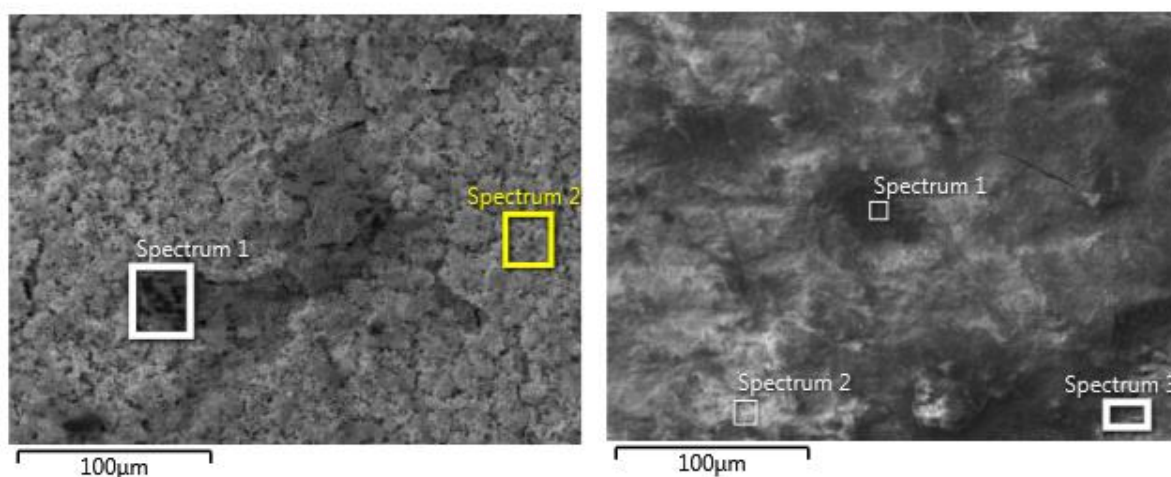


**Obrázek 10:** Detail spektra OH radikálu

Na *Obrázku 10* je detail spektra OH radikálu, které je v případě našeho měření nejvýznamnější v oblasti vlnové délky mezi 305—315 nm.

## 5.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

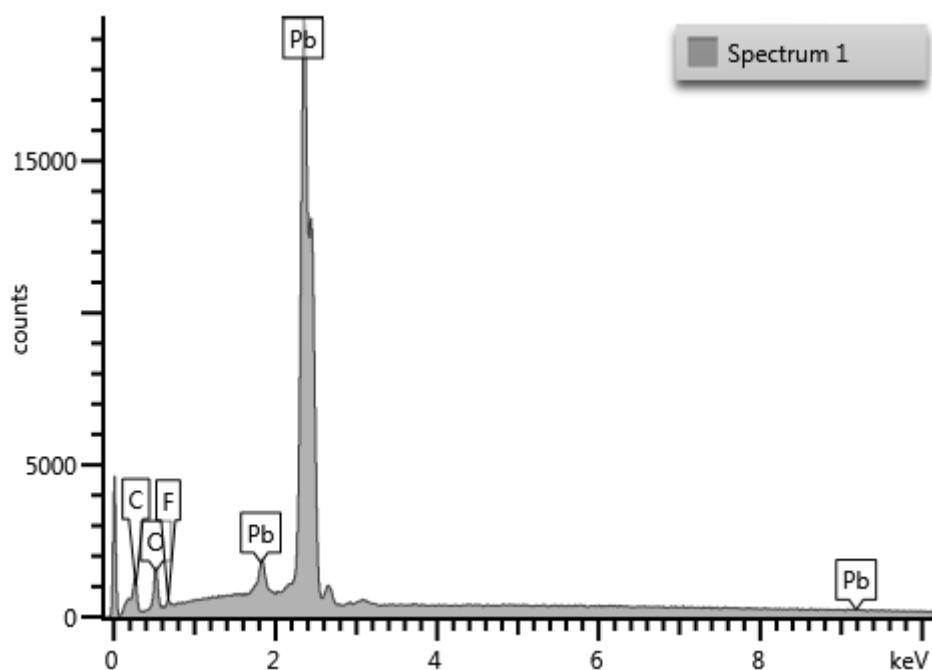
Metoda skenovací elektronové mikroskopie nám poskytuje informace o vzorku, jako je vnější textura povrchu, jeho krystalické struktury a chemické složení neboli zastoupení jednotlivých prvků [27]. Jde v podstatě o analogii světelného mikroskopu, kde v tomto případě je světelný paprsek nahrazen svazky urychlených elektronů a obraz analyzovaného vzorku tvoří sekundární či odražené elektrony. Výhodou této metody je vysoká ostrost zobrazení, díky níž se obraz může jevit trojrozměrně [28–30]. SEM analýza je pro vodivé vzorky považována za nedestruktivní. Rentgenové paprsky generované elektronovými interakcemi nevedou k poškození vzorku ani ztrátám na jeho objemu, a proto je možné stejný vzorek analyzovat opakovaně [27]. Na *Obrázku 11* můžeme vidět snímky korozních produktů olova získané pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Oba snímky zobrazují vzorek po aplikaci argon-vodíkového plazmatu při teplotě 120 °C, vlevo neočištěná část vzorku, vpravo očištěná část.



**Obrázek 11:** Detail korozní vrstvy olova zkorodovaného v kyselině mravenčí před plazmochemickým ošetřením

## 5.3 Energeticky disperzní rentgenová analýza (EDX)

Technika EDX je rentgenová technika, která se používá k identifikaci elementárního složení materiálů. Systém EDX se využívá současně s metodou skenovací elektronové mikroskopie, kde zobrazovací schopnost mikroskopu umožňuje dostatečně přesnou definici zvoleného objektu. Data generovaná touto analýzou jsou složena ze spekter zobrazujících píky odpovídající prvkům tvořícím skutečné složení analyzovaných vzorků [31]. *Obrázek 12* na další straně znázorňuje prvkové složení korozní vrstvy olova z *Obrázku 11* před očištěním (vlevo). V *Tabulce 1* jsou zaznamenány výsledky kvantitativní analýzy EDX korozní vrstvy vzorku z *Obrázku 11* (vlevo).



**Obrázek 12:** EDX spektrum neočištěné části vzorku

**Tabulka 1:** Prvkové zastoupení zvolené oblasti vzorku (vyhodnocení spektra z Obrázku 12)

prvek	hmotnostní %
Pb	88,0
C	5,7
O	5,6
F	0,7

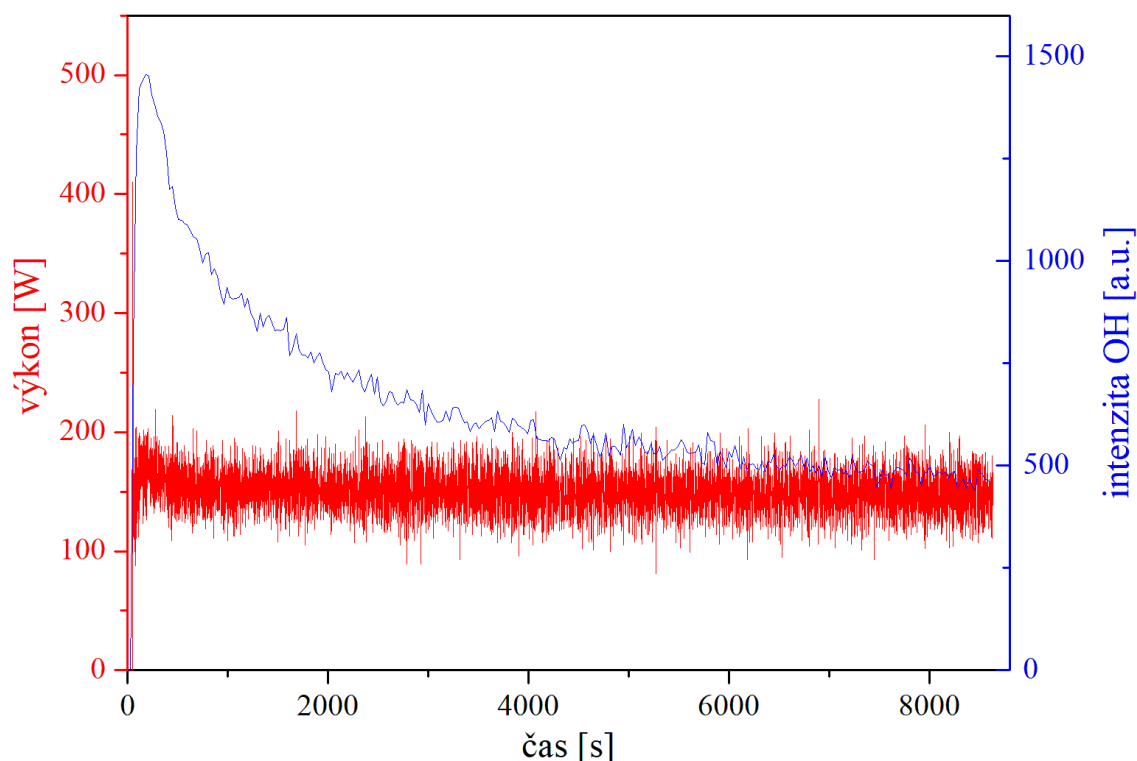
#### 5.4 Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je metoda užívaná k určení krystalových struktur a tvarů vzorku, především pro zjištění tvaru krystalové mřížky [26]. Abychom byli schopni určit tyto krystalové struktury, přítomné krystaly musí být ozářeny monochromatickým RTG svazkem. Díky tomu lze získat jejich pozorovatelný difrakční obraz. Tento obraz nicméně není mikroskopickým obrazem vnitřních struktur. XRD analýza využívá v difrakčním obrazu veličiny jako jsou intenzity a polohy jednotlivých difrakcí, ze kterých lze následně určit například pozice atomů [32].

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

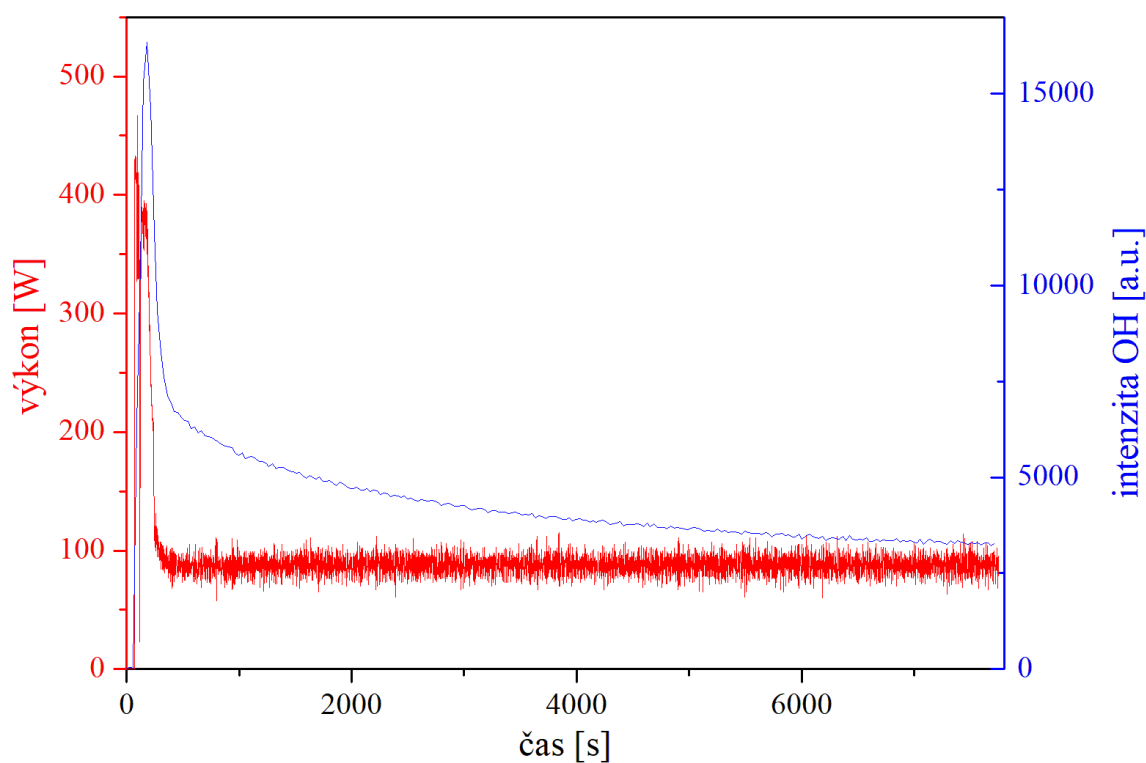
Vzorky zkorodované v kyselině octové i mravenčí byly opracovány pomocí vodíkového a argon-vodíkového plazmatu při zvolených maximálních teplotách 110, 120 a 130 °C.

Na *Obrázku 13* je typický průběh intenzity záření OH radikálu v případě použití čistě vodíkového plazmatu. Je patrné, že na počátku opracování intenzita záření OH radikálů výrazně vzrostla v důsledku reakce atomárního vodíku s adsorbovaným kyslíkem a vlhkostí. V dalším průběhu opracování klesala intenzita vyzařování OH radikálů v důsledku toho, že ve výboji vznikající atomární vodík reagoval s kyslíkem v korozních vrstvách a postupně bylo množství kyslíku sníženo na minimum a na povrchu vzorku díky tomu byly vytvořeny nové sloučeniny, které byly po opracování odstraněny.

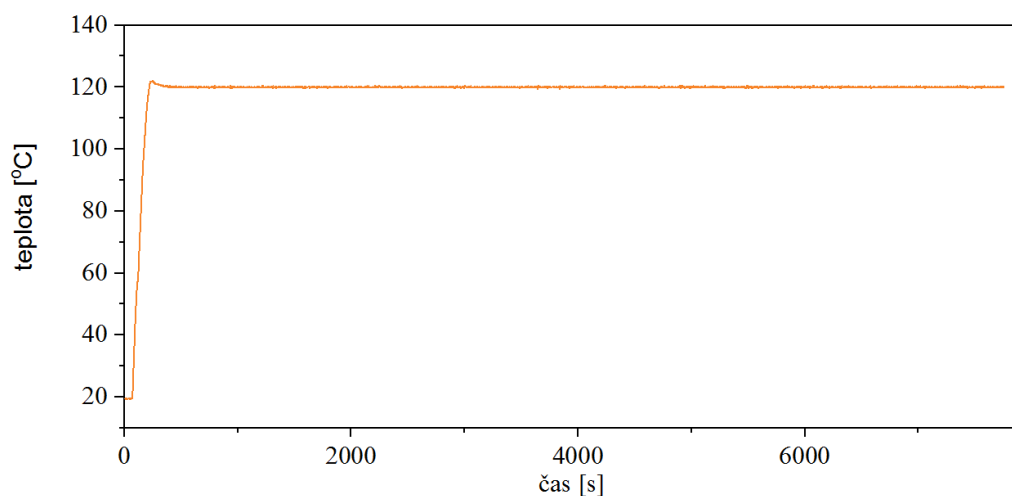


**Obrázek 13:** Graf průběhu výkonu a intenzity OH radikálů během opracování ve vodíkovém plazmatu při 120 °C pro vzorek zkorodovaný v kyselině mravenčí

U opracování vzorku v argon-vodíkovém plazmatu se výkon pohyboval v mnohem menším rozmezí než při opracování pouze vodíkovým plazmatem, což lze vidět na *Obrázku 14*, který ukazuje typický průběh intenzity záření OH radikálu. Díky tomu máme důvod předpokládat, že argon má pozitivní vliv na stabilitu výboje při plazmochemickém ošetření a tím pádem i na stabilnější regulaci nastavené maximální teploty, která během procesu měření obvykle mírně kolísala.



**Obrázek 14:** Graf průběhu výkonu a intenzity OH radikálů během opracování v argon-vodíkovém plazmatu při 120 °C pro vzorek zkorodovaný v kyselině mravenčí

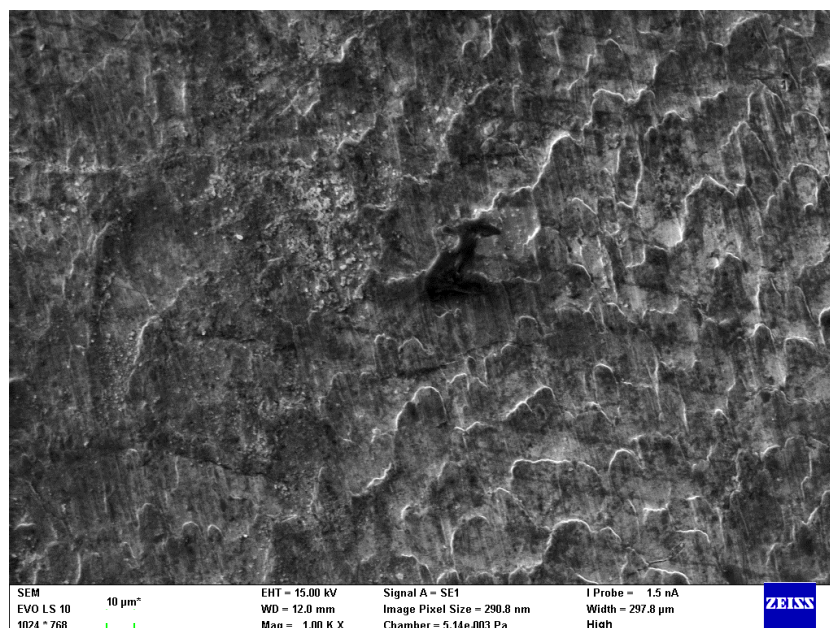


**Obrázek 15:** Graf průběhu teploty v čase při aplikaci argon-vodíkového plazmatu

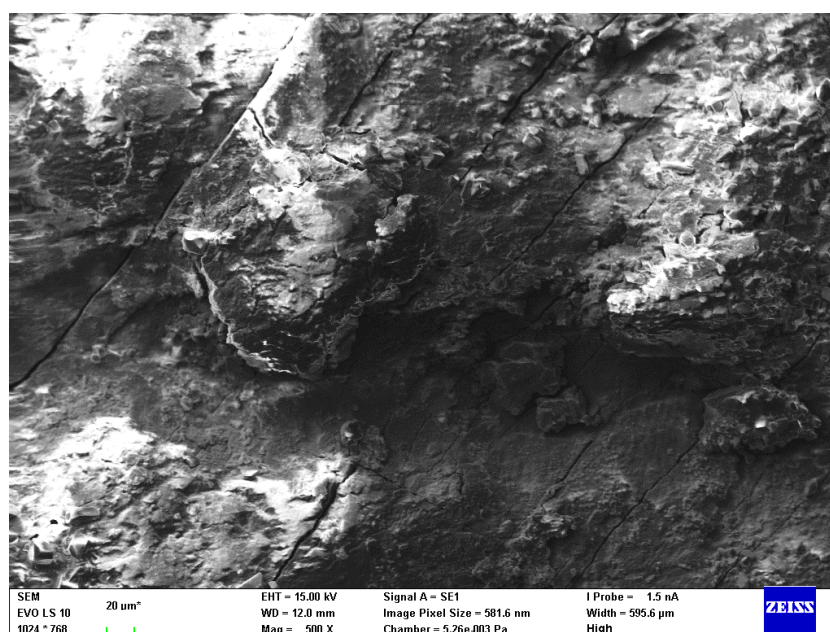
Následně byly vzorky analyzovány pomocí SEM, EDX a XRD analýzy. Analýza SEM nám poskytla detailní fotografie reliéfu vzorků.

Obrázek 15 ukazuje povrch nezkorodovaného olova neopracovaného v plazmatu. Na Obrázku 16 můžeme vidět povrch vzorku zkorodovaného v kyselině mravenčí před aplikací vodíkového plazmatu s pevnou vrstvou korozních produktů.





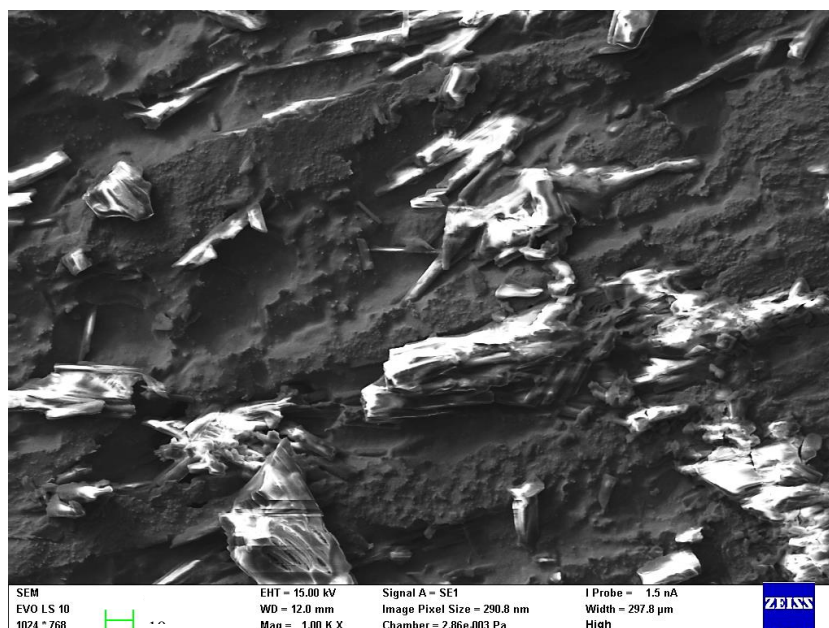
**Obrázek 15:** Povrch nezkorodovaného olova



**Obrázek 16:** Korozní vrstva vzorku zkorodovaného v kyselině mravenčí před opracováním

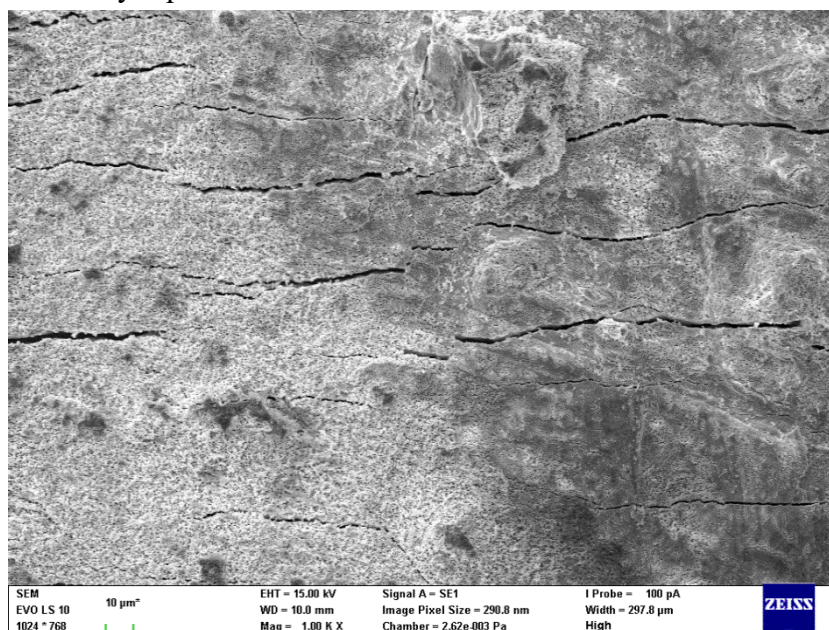
Na *Obrázku 17* je zobrazen povrch vzorku zkorodovaného v kyselině octové také před opracováním plazmatem. Je zde vidět kompaktní vrstva korozních produktů.





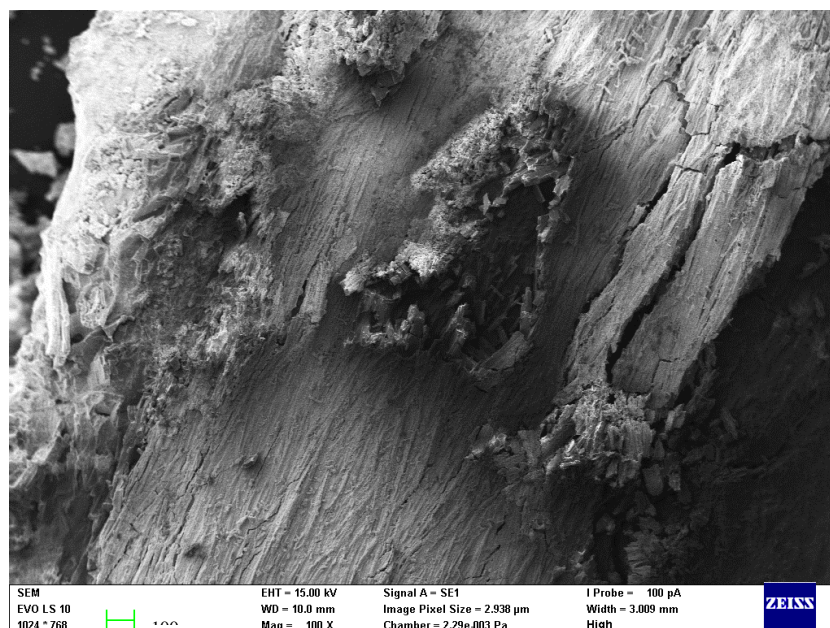
**Obrázek 17:** Korozní vrstva vzorku zkorodovaného v kyselině octové před opracováním

Pro porovnání jsou zde uvedeny snímky vzorků po plazmochemickém ošetření vodíkovým plazmatem. Na *Obrázku 18* je snímek povrchu vzorku zkorodovaného v kyselině mravenčí s již rozrušeným povrchem.



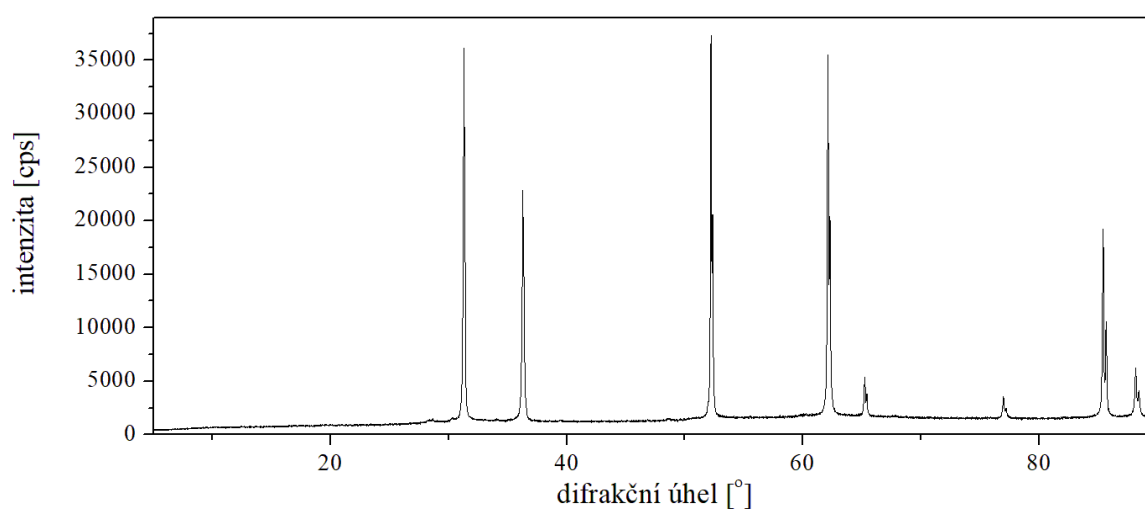
**Obrázek 18:** Vzorek zkorodovaný v kyselině mravenčí po plazmochemickém ošetření při 130 °C

Povrch vzorku zkorodovaného v kyselině octové po plazmochemickém ošetření je znázorněn na *Obrázku 19*. Po plazmochemickém ošetření zde jasně vidíme nekompaktní popraskanou vrstvu.

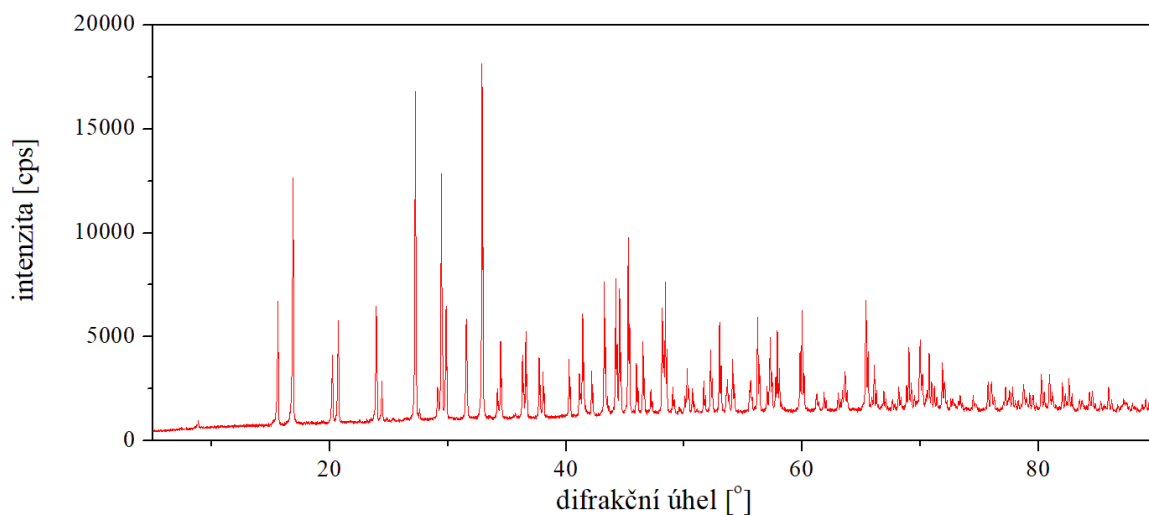


**Obrázek 19:** Vzorek zkorodovaný v kyselině octové po plazmochemickém ošetření při 130 °C

Pomocí analýzy XRD byly změřeny intenzity spekter, abychom zjistili změny v krystalografickém složení vrstev korozních produktů u vzorku nekorodovaného plazmochemicky neošetřeného olova a u vzorků zkorodovaných v kyselině mravenčí plazmochemicky neošetřených a plazmochemicky ošetřených. Spektrum originálního vzorku olova je na *Obrázku 20*. Spektrum olova zkorodovaného v kyselině mravenčí bez plazmochemického ošetření je předmětem *Obrázku 21*.

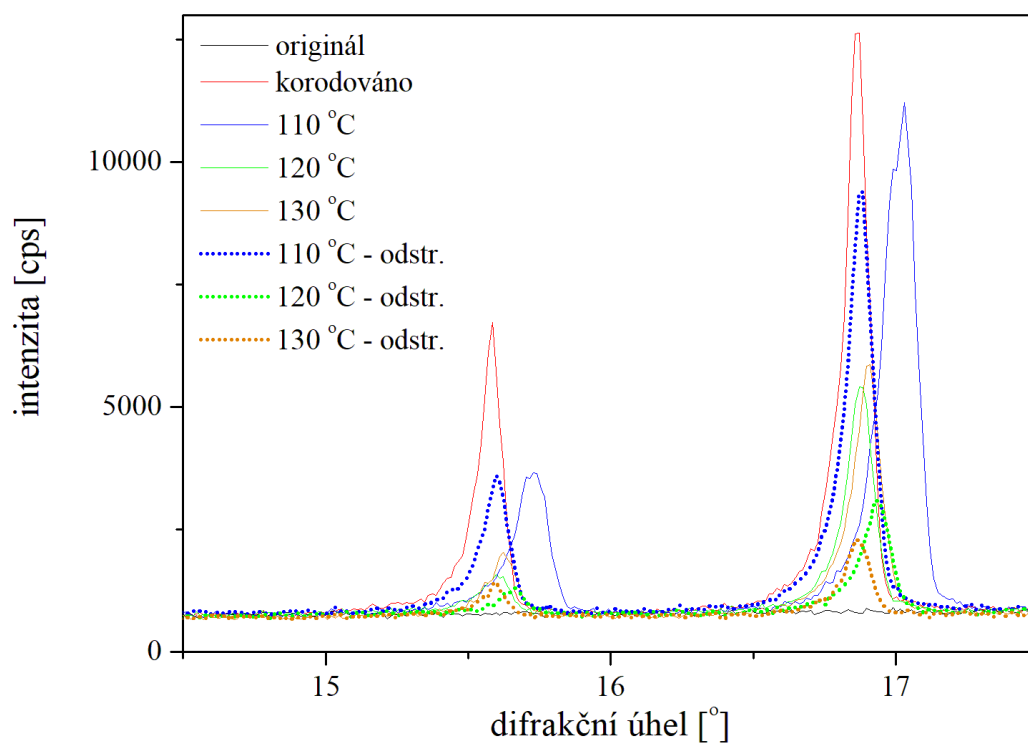


**Obrázek 20:** Spektrum nekorodovaného plazmochemicky neošetřeného olova z XRD analýzy



**Obrázek 21:** Spektrum zkorodovaného olova v kyselině mravenčí před plazmochemickým ošetřením z XRD analýzy

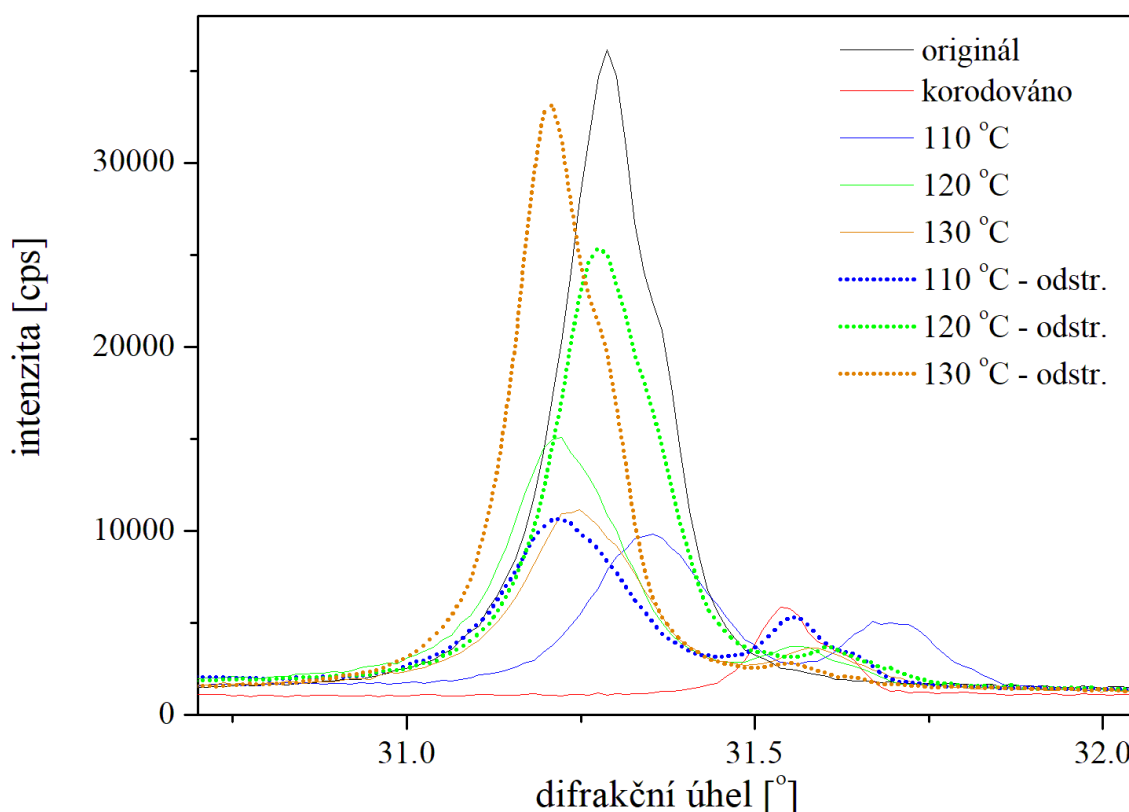
Z Obrázků 22 a 23 je jasně vidět jednotlivé vybrané části spektra zkorodovaného vzorku v kyselině mravenčí při různých teplotách stanovených pro opracování ve vodíkovém plazmatu.



**Obrázek 22:** Detail části z vybraného spektra vzorku opracovaného ve vodíkovém plazmatu

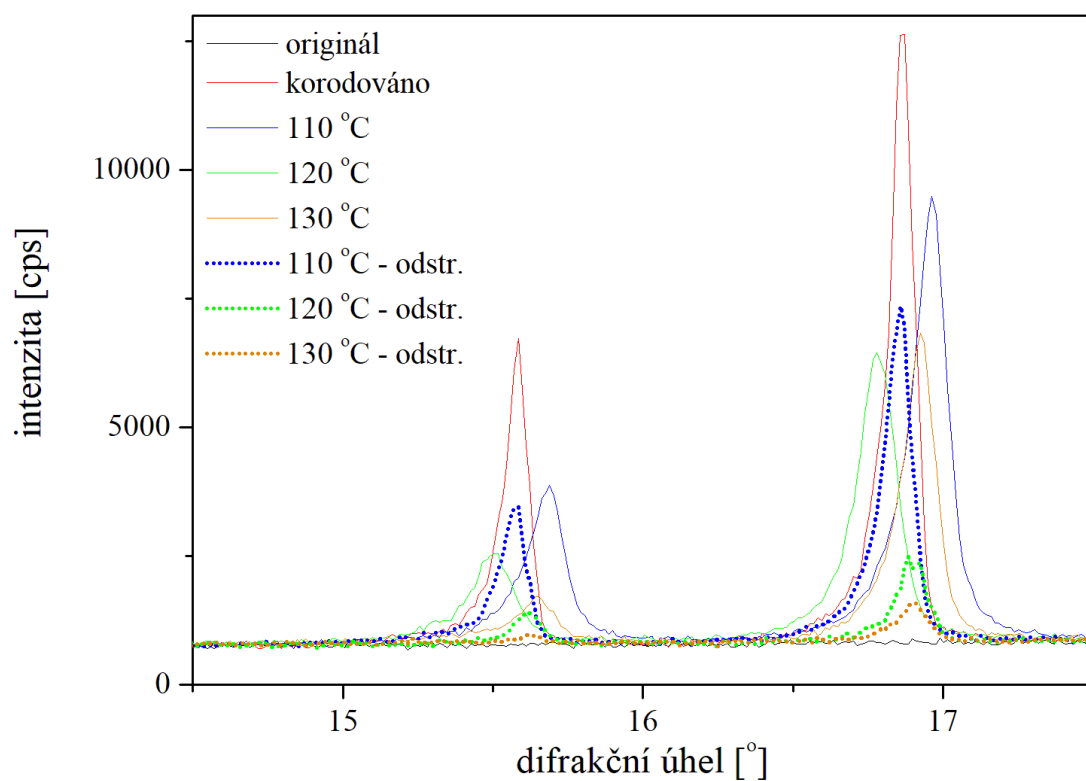
Na *Obrázku 22* můžeme vidět píky odpovídající korozním produktům, pro referenci je přidám původní vzorek, kde tyto píky nejsou přítomny. Jestliže porovnáme intenzity těchto píků při zvolených teplotách, je zřejmé, že intenzity s rostoucí teplotou klesají. Nejvhodnější zvolená teplota pro opracování vzorku byla 130 °C. Spektrum pro teplotu 130 °C s odstraněnou korozní vrstvou ukazuje, že tato teplota byla pro redukci korozních produktů nejvhodnější.

Na *Obrázku 23* je přesně opačná situace, kdy nejintenzivnější pík odpovídá nezkorodovanému olovu. Opět je zde názorná závislost intenzity na rostoucí teplotě. Ze spektra pro teplotu 130 °C s odstraněnou korozní vrstvou je vidět, že se nejvíce přibližuje k intenzitě píku nezkorodovaného olova. Proto je i zde teplota 130 °C nejvhodnější pro opracování.

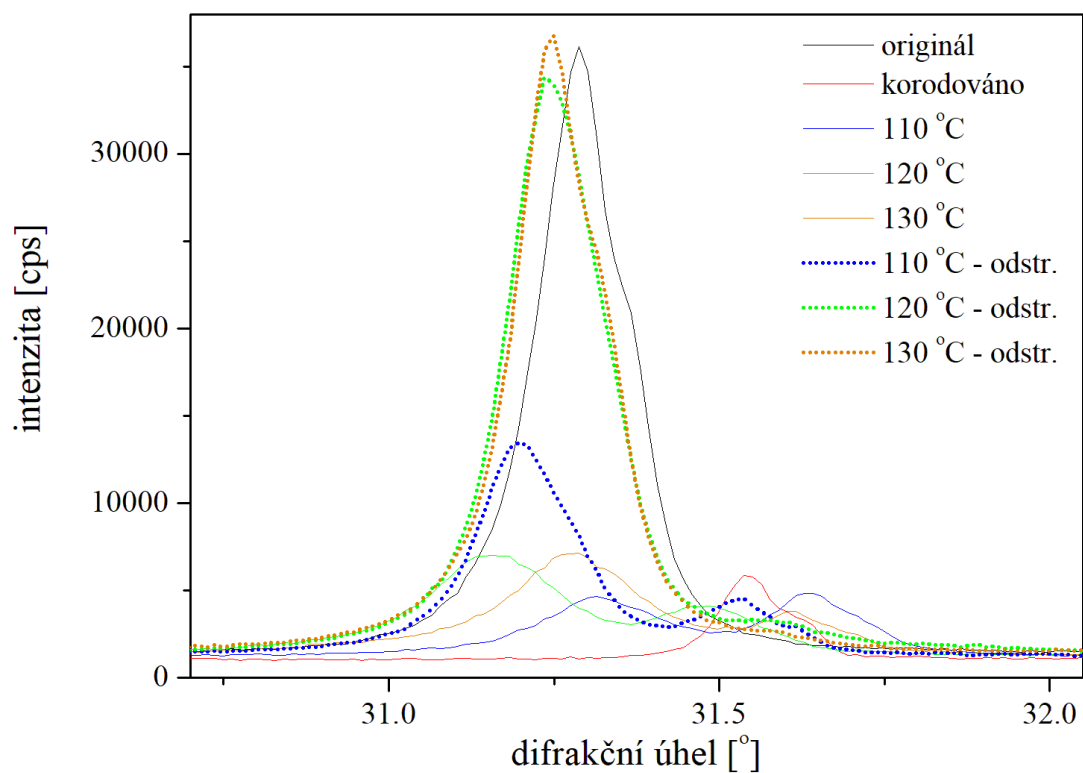


**Obrázek 23:** Detail další části spektra vzorku opracovaného ve vodíkovém plazmatu

Spektra na *Obrázku 24 a 25* byla změřena pro vzorek zkorodovaný též v kyselině mravenčí, který byl následně ošetřen argon-vodíkovým plazmatem. I zde se potvrdila závislost intenzity spekter na rostoucí teplotě, a proto se teplota 130 °C ukázala jako nejvhodnější volba.



**Obrázek 24:** Detail části spektra vzorku opračovaného v argon-vodíkovém plazmatu



**Obrázek 25:** Detail další části spektra vzorku opračovaného v argon-vodíkovém plazmatu

*Tabulka 2* znázorňuje data z analýzy EDX pro prvkové složení povrchu čistého olova, korozních produktů vzorku zkorodovaného v kyselině mravenčí a korozních produktů tohoto vzorku po aplikaci argon-vodíkového plazmatu při teplotě 120 °C a následném očištění. Původní povrch byl pravděpodobně kontaminován olejem, na což poukazuje přítomnost uhlíku. Po plazmochemickém ošetření se snížil obsah uhlíku i kyslíku v povrchových vrstvách. Po očištění zkřehlých korozních produktů se poměr prvkového zastoupení přiblížil původnímu nekorodovanému vzorku. Zastoupení ostatních prvků je stopové a nemá smysl je uvažovat.

**Tabulka 2:** Prvkové složení vybraného vzorku

<b>prvek</b>	<b>bez koroze hm. %</b>	<b>s korozí hm. %</b>	<b>po ošetření hm. %</b>	<b>po očištění hm. %</b>
Pb	80,7	67,9	81,3	89,0
O	6,2	12,0	7,0	4,9
C	13,1	18,3	7,6	5,3
Cl	-	1,4	-	-
Sn	-	0,39	-	-
Si	-	0,62	-	-
Na	-	-	0,49	-
F	-	-	4,0	0,79

## 7 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla řešena problematika odstraňování korozních vrstev olova vzniklých důsledkem koroze v prostředí zvolených organických kyselin. Použitou metodou byla plazmochemická redukce založená na aplikaci nízkotlakého vodíkového či argon-vodíkového radiofrekvenčního plazmatu. Při interakci plazmatu s korozními vrstvami olova dochází k redukci korozních sloučenin a následnému křehnutí korozních vrstev, výsledkem je tedy snadné odstranění koroze bez využití hrubé síly. V našem případě se koroze dala poměrně snadno odstranit měkkou houbičkou.

Bylo připraveno množství stejných vzorků zkorodovaných v kyselině octové a mravenčí. V průběhu experimentu bylo proměřeno šest vzorků korodovaných v prostředí kyseliny mravenčí i z kyseliny octové při maximální teplotě během opracování 110, 120 a 130 °C ve vodíkovém a argon-vodíkovém plazmatu. Hlavním sledovaným parametrem v průběhu měření byla zmíněná teplota kvůli nízkému bodu tání olova. Bylo vysoce nežádoucí, aby se vzorek v průběhu experimentu začal odpařovat a deponovat na stěny generátoru nebo tavit.

Z experimentu bohužel není zatím zcela jasné, jestli je plazmochemické opracování účinnější v samotném vodíkovém nebo v argon-vodíkovém plazmatu. U argon-vodíkového plazmatu v poměru 1:1 argonu a vodíku se však zjistilo, že má velmi pozitivní dopad na stabilitu výboje, což by v budoucích aplikacích mohlo přinést značné výhody, protože bude nutná optimalizace pracovního procesu, jež byl ovlivňován tlakem. Různé krystalové struktury se budou odbourávat různými způsoby a je proto důležité provést podrobnější výzkum.

Ze spekter analýzy XRD je patrné, že efektivní odbourávání korozních vrstev olova je závislé na teplotě. Prezentované výsledky z analýzy vzorků zkorodovaných v prostředí kyseliny octové ukázaly předpoklad, že nejvhodnější testovanou teplotou bude teplota 130 °C, při které se podařilo nejvíce přiblížit ke spektru originálního nezkorodovaného povrchu. Korozní vrstvy v našem experimentu mohly být příliš silné a nedokonale ošetřené, a proto se je nepovedlo úplně odbourat. Zdokonalení budoucích výsledků by mohlo být dosaženo například vícecyklovým plazmochemickým ošetřením zkoumaného předmětu, kdy by se po každém ošetření odstranila vrchní vrstva zredukovaných zkřehlých korozních produktů a následovala by opakovaná aplikace plazmatu pro efektivnější odstranění zbytkových vrstev.

Pro vzorky zkorodované v prostředí kyseliny octové bohužel nebylo možné dokončit XRD analýzy z důvodu poruchy na aparatuře. Jejich analýzy proto budou předmětem dalšího výzkumu.

Data získaná prostřednictvím analýzy EDX znázorňující hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorků v různých fázích experimentu. Zkorodovaný vzorek v prostředí kyseliny mravenčí, který byl vybrán pro tuto analýzu, před plazmochemickým ošetřením argon-vodíkovým plazmatem vykazoval 67,9 hm. % prvkového zastoupení olova. V porovnání s tímto výsledkem a výsledkem po plazmochemickém ošetření a následném odstranění zredukovaných korozních produktů bylo prvkové zastoupení olova 89,0 hm.%, což vykazuje relativně vysokou účinnost použité metody.

Momentální výzkum je založen na modelově vytvořené korozi. Pro budoucí výzkum budou nachystané nové modelové inkrustované vzorky, které budou korodovat v písku s koncentrovanými kyselinami octovou a mravenčí. Následně budou zjištěné poznatky aplikovány na reálný historický předmět v podobě olovené mince.



## 8 POUŽITÁ LITERATURA

[1] MIKOVÁ, Petra, 2019. *Plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzu*. Brno. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

[2] KRČMA, František, Lucie ŘÁDKOVÁ, Hana GROSSMANNOVÁ, Petra FOJTÍKOVÁ a Martin ČERNÝ, 2015. *Metodika odstraňování vrstev korozních produktů z povrchu kovových předmětů pomocí nízkotlakého plazmatu*. Brno. Projekt. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

[3] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II: (chemie prvků)*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1322-6.

[4] *Chem Spider: Search and share chemistry* [online]. London: Royal Society of Chemistry, 2015 [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/>

[5] *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY: Periodic Table* [online]. London: Royal Society of Chemistry, 2019 [cit. 2019-03-13].

Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/82/lead>

[6] ČERNÝ, Miroslav, 1984. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 264 s. : il.

[7] STRACHOTOVÁ, K. Ch. a M. KOUŘIL, 2018. Effect of the presence of corrosion products on the corrosion rate of lead during the exposition with paper packaging materials. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. **62**(3), 87-96 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1515/kom-2018-0013. ISSN 1804-1213. Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/kom/62/3/article-p87.xml>

[8] BENEŠOVÁ, Jaroslava, c2011. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Brno: Technické muzeum v Brně - Metodické centrum konzervace. ISBN 978-80-86413-70-9.

[9] RYHL-SVENDSEN, Morten, 2008. Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters. *Journal of Cultural Heritage* [online]. **9**(3), 285-293 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.1016/j.culher.2008.01.005. ISSN 12962074. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1296207408000526>

[10] PECENOVÁ, Z. a M. KOUŘIL, 2016. Protection of historical lead against acetic acid vapour. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. **60**(1), 28-34 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.1515/kom-2016-0002. ISSN 1804-1213.

Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/kom/60/1/article-p28.xml>

[11] NIKLASSON, Annika, Lars-Gunnar JOHANSSON a Jan-Erik SVENSSON, 2008. The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead. *Corrosion Science* [online]. **50**(11), 3031-3037 [cit. 2019-03-20]. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.08.009. ISSN 0010938X.

Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X08003326>

[12] [O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013., p. 1006]

[13] [Carr DS; Lead Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th ed. (1999-2014). NY, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: June 15, 2000]

[14] [Larranaga, M.D., Lewis, R.J. Sr., Lewis, R.A.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 16th Edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ 2016., p. 823]

[15] [Haynes, W.M. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2014-2015, p. 4-71]

[16] [O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 938]

[17] [ATSDR; Toxicological Profile for Lead. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service (2007)]

[18] [O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 936]

[19] TOUŽÍN, Jiří, 2003. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita, 225 s. ISBN 80-210-2635-9.

[20] [Lewis, R.J. Sr.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007., p. 744]

[21] SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY: *The Power to Question* [online], 2019. Dallas [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.scbt.com/scbt/home/>

[22] *PubChem* [online], 2019. PubChem [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61216>

[23] CHEN, Francis F., 1984. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 332 s.

[24] KULHÁNEK, Petr, 2011. *Úvod do teorie plazmatu* [online]. Praha: AGA [cit. 2019-04-12]. ISBN 978-80-904582-2-2. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/produkty/tpla/>

[25] MARTIŠOVITŠ, Viktor, 2006. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. První vydání. Bratislava: Vydavateľstvo UK. ISBN 80-223-1983-X.

[26] KLOUDA, Pavel, 2016. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko. ISBN 978-80-86369-22-8.

[27] Geochemical Instrumentation and Analysis: *Scanning Electron Microscopy (SEM)* [online], [cit. 2019-05-08].

Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)

[28] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie*. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf), 2009.

[29] JANÍČEK, Zdeněk, 2014. *Stabilita katodového materiálu pro Li-ion akumulátory*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

[30] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK, 2011. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2019-05-08]. ISBN 978-80-244-2739-3.

Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>

[31] *Intertek: Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)* [online], 2019. Intertek Group [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/>

[32] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK a Juraj SEDLÁČEK, 2008. *Co nabízí současná RTG strukturní analýza?* Chem. Listy [online]. Praha: Česká společnost chemická, (102), 889–901 [cit. 2019-05-09]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: [http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_10\\_889-901.pdf](http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf)